Versuche zur Darstellung
der
Bisulfite, des Calciums, Bariums und Strontiums.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bay. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht

von

H. Tittmann

aus Claussnitz (Sachsen).

Erlangen.

Druck von Aug. Vollrath's k. b. Hofbuchdruckerei.

1891.

Gedruckt mit Genehmigung der phlilosophischen Fakultät
zu Erlangen.
Referent: Hofrath Professor Dr. Hilger.

Seiner lieben Mutter

in

D a n k b a r k e i t

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0216

Da auch in der neueren Literatur über Salze der schwefligen Säure die Existenz der Bisulfite der Erdalkalimetalle in Abrede gestellt wurde, so unternahm es der Verfasser vorliegender Arbeit auf die sehr dankenswerte Anregung des Herrn Oberbergrat, Professor Dr. Cl. Winkler hier diesen Punkt einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

Die angestellten Versuche zerfallen in zwei Abteilungen, sowohl sachlich als auch chronologisch. Es sind dies die folgenden:

I.

Versuche, welche darauf abzielen die Methoden, welche zur Erreichung des gleichen Zieles bereits angewendet wurden und hier und da in der chemischen Literatur erwähnt und für erfolglos erklärt wurden, durch geeignete Abänderungen fruchtbar zu machen.

II.

Versuche, bei denen der Verfasser völlig auf eigenen Wegen zum Ziele zu gelangen suchte.

Die unter „I“ genannten Versuche blieben leider völlig erfolglos und mögen hier, obgleich nicht weniger

mühevoll und zeitraubend als die unter „II“ zu nennenden, nur in Kürze Erwähnung finden. Es waren im Grossen und Ganzen die folgenden:

I.

1. Es wurden die Hydroxyde von Calcium, Barium und Strontium im zugeschmolzenen Rohre:

a) mit concentrierter, wässeriger, schweflicher Säure behandelt; ein Verfahren, welches z. B. bei Natrium zum Ziele führt. Statt nun, wie dort nur Glühhitze anzuwenden, wurden hier drei Wärmestufen in Anwendung gebracht: Ölbad, geschmolzenes Blei, Glühhitze. Es führte dieses Verfahren nicht zur Darstellung der betreffenden Bisulfite, ja es entstanden nicht einmal in allen Fällen die normalen Salze, sondern basische Produkte von unregelmässiger Zusammensetzung.

b) Es wurden die Hydroxyde mit verflüssigter schwefliger Säure auf die gleiche Art behandelt; die Resultate waren gleichfalls negativer Art.

2. Die Hydroxyde wurden im offenen Rohre mit SO_2 behandelt, welche durch gelinde erwärmte, wässerige, schweflige Säure strich und auf diese Weise feucht gemacht wurde; hier begann die Behandlung bei Zimmertemperatur und wurden darauf die oben genannten Erhitzungsstufen angewendet. Dieses Verfahren lieferte bei niederen Graden das normale Salz, bei höheren Graden basische Salze Die Überführung in die normalen Salze gelang um so schneller je löslicher das

Hydroxyd in Wasser war, also in der Reihenfolge: Barium, Strontium, Calcium.

3. Die Carbonate der Erdalkalimetalle wurden im offenen Rohre auf die gleiche Weise behandelt wie unter „2" die Hydroxyde; sie lieferten bei niederer Temperatur die normalen Monosulfite und zwar ging hier die Überführung um so leichter von Statten, je leichter, d. h. relativ, das betreffende Carbonat in kohlensäurehaltigem Wasser löslich ist; also in der Reihenfolge: Calcium, Strontium, Barium. Es ist dies Verhalten dazu angethan den Schluss zu ziehen, dass die durch die ersten Angriffe der feuchten SO_2 entweichende Kohlensäure im weiteren Verlaufe in Gemeinschaft mit dem vorhandenen Wasserdampf eine befördernde Rolle spielt.

4. Es wurden die sogenannten „Sulfitlaugen" der Erdalkalimetalle über concentrierter Schwefelsäure abgedampft, zugleich ging ein schwacher, aber constanter Strom von schwefliger Säure durch den hierzu eingerichteten Apparat. Auch in diesem Falle wurden nur die normalen Monosulfite erhalten. Es wurde nun die Schwefelsäure entfernt und über das erhaltene Monosulfit feuchte, schweflige Säure geleitet, welche auf die beschriebene Art hergestellt wurde. Auch hier zeigte sich der erhoffte Erfolg nicht.

Soweit die unter Kategorie „1" gehörigen Versuche, die Einzelheiten derselben darzulegen, glaubt der Verfasser als überflüssig ansehen zu dürfen, da sie ja rein nebensächlicher Art sind.

II.

Als Ausgangspunkt für die zweite Reihe seiner Versuche wählte der Verfasser die sogenannte „Calciumsulfitlauge“, um spätcr mit den analogen Laugen des Bariums und Strontiums ähnliche Versuche anzustellen, welche übrigens, wie gleich vorausgeschickt sei, nicht zu den gleich günstigen Resultaten führten.

Schon lange setzte man und zwar mit Recht, wie eben nachgewiesen werden soll, aber ohne Beweis dafür, die Existenz des Calciumbisulfites in der Sulfitlauge voraus. In der Technik bezeichnete man jene so wichtige Flüssigkeit sogar kurzweg als „Bisulfit;“ vielleicht auf der Analogie fussend, welche zwischen dem Vorgange ihrer Entstehung und der Entstehung von Bikarbonaten stattfindet. Gerade diese Analogie und ferner jene, welche überhaupt zwischen den Salzen der Kohlensäure einerseits und denen der schwefligen Säure anderseits zu finden ist, legt den Schluss nahe, dass das Calciumbisulfit, wenn überhaupt vorhanden, sich dem unbestrittenen Bikarbonate ähnlich verhalten werde.

Es ist nun bekannt, dass unter der Einwirkung der Luftpumpe eine Lösung von Calciumbikarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser zunächst die freie Kohlensäure abgiebt und dass unter weiterer Einwirkung des Bikarbonat eine weitere Spaltung in Kohlensäure und Calciummonokarbonat erleidet. Diese Erfahrung veranlasste den Verfasser analoge Versuche mit der Sulfitlauge anzustellen, welche man ja allgemein für eine Lösung des Calciumbisulfites in überschüssiger schwefliger Säure anspricht. Der Zeitpunkt, bei welchem nun

die Zerlegung des Bisulfites in Monosulfit und freie schweflige Säure beginnt würde aber durch die sichtbare Abscheidung des in Wasser nahezu unlöslichen Monosulfites genügend gekennzeichnet sein. Der unzertrennte Rest müsste aber nach dieser Uberlegung das gesuchte Bisulfit enthalten. Aus zweierlei Beweggründen wurden die nun folgenden Versuche mit sehr konzentrierten Sulfitlaugen angestellt und zwar:

1. Weil im Gegensatz zu kohlensäurehaltigem Wasser schwefligsäurehaltiges hartnäckig nicht unbeträchtliche Mengen jener Säure zurückzuhalten vermag, was bei grösserer Verdünnung eine erhebliche Fehlerquelle abgegeben haben würde und:

2. Weil Calciummonosulfit zwar schwer löslich aber doch nicht unlöslich in Wasser ist. Die erste Fehlerquelle machte sich trotz der angewendeten Vorsicht in den Resultaten noch geltend.

Die Sulfitlauge von angedeuteter Beschaffenheit wurde nun einer sehr energischen und andauernden Evakuation unterworfen. Es machte sich hierbei ein öfteres Umschütteln der Lösung nötig, da Stockungen in der Gasentwickelung eintraten, bevor die erhoffte Ausscheidung des Monosulfites begann. Als auch diese eintrat, löste sie sich anfangs doch noch beim Umschütteln, um endlich dauernd zu bleiben. Die nun so erhaltene Lösung wurde jetzt schnell und unter möglichstem Luftabschluss durch ein Asbest-Filter gesaugt und der Analyse unterworfen. Die Bestimmung der schwefligen Säure geschah aus mehreren Gründen dadurch, dass die erhaltene Flüssigkeit in grosse Mengen

siedendes Wasser gebracht wurde, dem gleichzeitig Bromwasser zugesetzt wurde. Die grossen Volumina wurden gewählt um eine Ausscheidung von Ca SO_4 zu vermeiden. Nach vollendeter Oxydation wurde nun die entstandene Schwefelsäure auf dem gewöhnlichen Wege mit Hülfe von Ba Cl_2 bestimmt, die Bestimmung des Gehaltes an Calcium geschah nach Ausfällung durch oxalsaures Ammon als Oxyd.

Die folgenden Resultate mögen beweisen, wie nahe man mit dieser Methode eine Sulfitlauge der Zusammensetzung des eigentlichen Calciumbisulfites bringen kann. Die immer wiederkehrenden Überschüsse an SO_2 erklären sich zwanglos aus der obenerwähnten Eigenschaft des Wassers, schweflige Säure trotz energischer Evakuation zurückzuhalten. Es liegt also hier abgesehen von dem letzerwähnten Umstande eine volle Analogie des Verhaltens von Calciumbikarbonat und Calciumbisulfit vor. Es wurden folgende Werte gefunden:

1.

Gewogen: Ba SO_4 = 1,0725 g.
Ca O = 0,1120 g.
Ca O : SO_4 = 1 : 2,3000.

2.

e wogen: Ba SO_4 : 1,8350 g.
Ca O : 0,1977 g.
Ca O : SO_2 = 1 : 2,2200.

3.

Gewogen: Ba SO_4 : 0,9825 g.
Ca O : 0,1037 g.
Ca O : SO_2 = 1 : 2,2756.

4.

Gewogen: Ba SO^4 : 1,2915 g.
Ca O : 0,1402 g.
Ca SO : 0_2 = 2,2160.

5.

Gewogen: Ba SO_4 : 1,5130 g.
Ca O : 0,1622 g.
Ca O : SO_2 = 1 : 2,2456.

Auf Grund dieser Ergebnisse darf man die evakuierte Sulfitlauge wohl als eine nur noch schwach durch schwefelige Säure verunreinigte Lösung des Calciumbisulfites betrachten.

Der nächsliegende Gedanke war nun diese so erhaltene Lösung durch vorsichtiges Kristallisieren von dem Überschusse an SO_2 zu befreien um so das reine Calciumbisulfit zu erhalten. Wie schon erwähnt führte ein Abdampfen der stark sauren Sulfitlauge über concentrierter Schwefelsäure zum Monosulfit, so auch hier. Dennoch gelang es und zwar mit Hülfe der Kälte, das Calciumbisulfit in kristallisierter Form zu erhalten. Das Verfahren war das folgende:

Eine auf vorbeschriebene Art evakuierte Sulfitlauge wurde in ein in einer Kältemischung stehendes Becherglas gebracht. Bei - 1^0 C. begann nun eine lebhafte Kristallisation und zwar schossen an den Seitenwänden Nadeln an, während sich in den meisten der beobachteten Fälle an der Oberfläche jene eigentümlichen treppenförmig vertieften Gebilde zeigten, welche z. B. beim Abdampfen von Kochsalzlösungen regelmässig

auftreteuzn pflegen. Nähere Bestimmungen kristallographischer Art konnten der Unbeständigkeit des Körpers halber leider nicht vorgenommen werden. Es blieb nun noch übrig die Kristalle auf geeignete Art von ihrer Mutterlauge zu trennen. Es geschah dies in einem hierzu hergestellten Apparat, welcher es erlaubte den Trichter von Aussen zu kühlen. Es wurde nun ein kleiner Platinkonus in den Trichter gelegt, die Kristallmasse aufgegeben und nun heftig abgesaugt. Darauf wurde die noch anhaftende Mutterlauge mit stark gekühltem Äther verdrängt. Äther erwies sich, obgleich er sich ja nur wenig mit der anhaftenden Lauge zu vermengen vermag als das einzig brauchbare Mittel. Alkohol zersetzt die Kristalle, Wasser würde sie geschmolzen haben. Ob vielleicht ein Versuch mit Aldehyd zweckmässig gewesen wäre, mag dahingestellt bleiben, da Versuche in dieser Richtung nicht vergenommen wurden. Die so gereinigte Masse wurde nun wie in dem Vorhergehenden in Bromwasser eingetragen und in analoger Weise der Analyse unterworfen. Die gefundenen Zahlenwerte dürften die erlaubten Fehlergrenzen nicht erheblich überschreiten. Sie mögen hier folgen:

1.

Gewogen: $Ba\ SO^4$: 0,6879 g.
$Ca\ O$: 0,0798 g.
$Ca\ O : SO_2 = 1 : 2,0992.$

2.

Gewogen: $Ba\ SO_4$: 1,0987 g.
$Ca\ O$: 0,1182 g.
$Ca\ O : SO_2 = 1 : 1,0853.$

3.

Gewogen: Ba SO_4 : 0,7436 g.
Ca O : 0,0846 g.
Ca O : SO_2 = 1 : 2,1125.

4.

Gewogen: Ba SO_4 : 1,4971 g.
Ca O : 0,1730 g.
Ca O : SO_2 = 1 : 2,0778.

5.

Gewogen: Ba SO_4 : 1,2915 g.
Ca O : 0,1402 g.
Ca O : SO_2 = 1 :2,2160.

Die angestellten Versuche zur Bestimmung des Kristallwassers führten zu sehr verschiedenen Resultaten. Sollte ähnliches vorliegen wie bei den Monosulfiten des Calcium und Natrium, bei welchen das Kristallwasser

a) bei Na_2 SO_3 : 7 aq. und 10 aq.

b) bei Ca SO_3 : $^1/_2$ aq. und 0 aq.

bestimmt worden ist? Die ersteren Angaben rühren von Rammelsberg, die letzteren von Muspratt her.

Beweisen auch schon diese Versuche die Existenz des Calciumbisulfites, so mögen doch im Folgenden noch einige andere interessante Thatsachen mitgeteilt werden, welche jene Beweise wesentlich zu unterstützen vermögen.

Setzt man eine gewöhnliche Sulfitlauge der Einwirkung der Kälte aus, so setzen sich an den Wänden des betreffenden Gefässes Kristalle von höchst schwankender Zusammensetzung an und zwar schwankt die

Zusammensetzung nicht nur bei Anwendung verschiedener Laugen, was ja nur zu erwarten wäre, sondern auch die Zusammensetzung der Krystalle aus ein und derselben Lauge, je nach dem Orte, dem sie entnommen sind. Immer sind sie sehr reich an schwefliger Säure und dürften vielleicht als ein Gemenge von Kristallen des Calciumbisulfites und des Schwefligsäurehydrates angesehen werden.

Ganz anders verhalten sich nun stark verdünnte Sulfitlaugen. Setzt man eine sehr stark verdünnte Sulfitlauge ebenfalls der Kälte aus und analysiert die gebildeten Kristalle, so findet man zu seiner Überraschung, dass sie nicht die Spur Calcium enthalten. Dieses Verhalten stark verdünnter Laugen führte zu der Vermutung, dass es wohl möglich sein dürfte durch wiederholtes Verdünnen des zurückgebliebenen Restes der Sulfitlauge so viel schweflige Säure zu entziehen, dass das reine Bisulfit zurückbleiben würde. Der betreffende Zeitpunkt würde aber wieder durch die sichtbare Ausscheidung des Calciummonosulfites charakterisiert sein.

Der Versuch wurde nun unternommen, zeigte aber nicht streng den erwarteten Verlauf, d. h. eine scharf gekennzeichnete Abscheidung von Monosulfit. Es gehen vielmehr beim weiteren Verlaufe die anfangs ganz reinen Kristalle des Schwefelsäurehydrates in Calcium haltige über. Die SO_2-Entziehung dauert trotzdem fort. Ist man nun dem Punkte nahegekommen, bei welchem der noch flüssig gebliebene Rest nahezu nur noch das Bisulfit enthält, so ändern sich die Resultate je nach dem Verfahren, welches man weiter beobachtet. Das nächst-

lingende ist natürlich eine nochmalige Verdünnung vorzunehmen und eine nochmalige Kristallisation. Es zeigen sich hierbei eigentümliche Vorgänge:

Es scheiden sich wiederum im Gegensatz zu den letztvorhergegangenen Kristallisationen fast reine Kristalle von Schwefligsäurehydrat aus, während das Monosulfit ausfällt. Dies geht aber nicht langsam vor sich, sondern fast plötzlich, so dass es dem Verfasser nur selten gelungen ist beim ersten Moment der Abscheidung eine Filtration vorzunehmen und aus dem Filtrate auch nur annähernd günstige Resultate zu erzielen, da auf dem Filter das Ausfallen ruhig weiter geht und man im Filtrate gewöhnlich nur eine schwache wässerige, schweflige Säure hat. Gelingt es ja einmal ein Calcium haltiges Filtrat zu bekommen, so sind die Mengen so gering, dass die bei der Bestimmung der Bestandteile unterlaufenden und zum Teile unvermeidlichen Versuchsfehler einen so grossen Einfluss gewinnen, dass das Resultat getrübt erscheint.

Immerhin beweisst dieser Vorgang, dass sich eine Lösung von Calciummonosulfit in wässeriger, schwefliger Säure, als welche die Sulfitlauge ja früher betrachtet wurde, von dem Momente ab ganz anders verhält als sonst, von welchem an auf ein Molekül gebundene Säure ein Molekül freie kommt. Es ist ferner erwiesen, dass dies Verhältniss notwendig ist, wenn das Monosulfit in Lösung gehen soll. Bei einer mechanischen Lösung würden je nach der Temperatur verschiedene Werte erscheinen, es scheint dieses also ausgeschlossen zu sein, womit wiederum ein neuer Beweis für die Existenz des Calciumbisulfites erbracht wäre.

Lässt man die im Vorhergehenden erwähnte Fraktion, wenn dieser Ausdruck statthaft ist, aber unverdünnt völlig erstarren und macht eine Analyse des Kernes von dem entstehenden Blocke, so kommt man meist auf recht befriedigende Resultate, die nur dann getrübt werden, wenn man beim Ausbohren des Kernes, was sehr leicht geschieht, in benachbarte veränderte Zonen kommt, wobei man stets zu viel schweflige Säure bekommt. Selbstverständlich lassen sich beide Versuche niemals präcis ausführen, da bei den vielen nötigen Kontrolanalysen so viel Zeit vergeht, dass in der ja so unbeständigen Lauge bereits wesentliche Veränderungen eingetreten sind, bevor man zur Fortsetzung der Arbeit kommt. Das ist auch der Grund, warum es der Verfasser für angebracht hielt an dieser Stelle keine Zahlenwerte zu geben. Wenn oben gesagt wurde: „befriedigende Resultate", so sind darunter immerhin nur annähernde Werte zu verstehen, die jedoch unter den gegebenen Verhältnissen eine weitere Stütze für die Annahme der Existens des Calciumbisulfites geben.

Eine weitere beachtenswerte Thatsache von grösserem Interesse ist folgende:

Die Ausscheidung des Monosulfites aus einer gewöhnlichen Sulfitlauge, welche beim Stehen einer solchen stets stattfindet ist mit einer entsprechenden Gasentwicklung verbunden.

Die Ausscheidung des Monosulfites aus einer stark sauren Lösung hat sicher etwas Überraschendes und widerspricht der Annahme eines vorhandenen Bisulfites direkt. Die die Abscheidung begleitenden Umstände beweisen sie aber.

Als der Verfasser eine Sulfitlauge in Arbeit nahm die er vor einigen Wochen wohlverschlossen bei Seite gestellt hatte, bemerkte er, dass der Gummistopfen herausgetrieben war, während am Boden der Flasche eine beträchtliche Monosulfitabscheidung zu konstatieren war. Die Annahme, dass in der Zwischenzeit eine erhebliche Temperaturerhöhung stattgefunden habe, welche dieser Erscheinung zu Grunde liege, hatte wenig Wahrscheinlichkeit. Es wurde nun, um dem wirklichen Grunde auf die Spur zu kommen folgende Versuche gemacht.

Unter Konstatierung der Temperatur und des Barrometerstandes eine Flasche mit Lauge gefüllt und mit einem durchbohrten Gummistopfen geschlossen. In der Durchbohrung ward ein kleines Quecksilbermanometer eingeführt. Nach Fixierung des Quecksilberstandes wurde der ganze Apparat mehrere Wochen sich selbst überlassen. Mit steigender Absonderung des Monosulfites ergab sich auch eine erhöhte Spannung. Nach Ablauf mehrerer Wochen wurde der Apparat wieder auf die Temperatur gebracht, die er bei seiner Füllung hatte; es stellte sich heraus, dass die Quecksilbersäule beträchtlich gestiegen war. Es hatte also zweifellos eine Gasentwicklung im Inneren stattgefunden, die wohl schwer anders zu erklären ist, als durch die Annahme, dass ein Teil des vorhandenen Bisulfites sich in Monosulfit und schweflige Säure zerlegt hatte.

Also selbst dieser Umstand, der früher als schlagendster Gegenbeweis galt, spricht für das Vorhandensein eines Calciumbisulfites.

Die grosse Zersetzlichkeit des Calciumbisulfites kann aber durchaus nicht so befremdlich erscheinen, da sie auch den andern bekannten Bisulfiten, wenn auch nicht in so hohem Maasse zukommt.

Leider ist die erwähnte Zersetzlichkeit aber so gross, dass alle Versuche, welche darauf abzielten im Bisulfite die freien Affinitäten zu sättigen völlig scheiterten. Ebenso gingen alle Versuche fehl mit Barium und Strontium zu gleichen Resultaten zu kommen, wie mit Calcium. Teils weil es bei der grossen Unlöslichkeit der Monosulfite jener Elemente nicht möglich war konzentrierte Laugen zu erhalten, die wie oben gesagt ja erforderlich sind, teils aus anderen Gründen. So fällt, um ein Beispiel zu erwähnen, aus einer Barytlauge bereits bei 8⁰ der volle Gehalt an Monosulfit aus. Dennoch lässt sich auf Grund der grossen Analogie der Metalle der alkalischen Erden schliessen, dass es auf anderen Wegen wohl gelingen wird auch hier den Nachweis für die Existens der Bisulfite zu liefern, was der Verfasser in Bezug auf das Calcium hinreichend gethan zu haben hofft.